

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2003 年 10 月 9 日 (09.10.2003)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/082771 A1

- (51) 国際特許分類: **C04B 38/00**, 35/56, B01D 39/20, B01J 27/224, 35/10
- (21) 国際出願番号: PCT/JP03/03859
- (22) 国際出願日: 2003 年 3 月 27 日 (27.03.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2002-96805 2002 年 3 月 29 日 (29.03.2002) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本碍子株式会社 (NGK INSULATORS, LTD.) [JP/JP]; 〒467-8530 愛知県 名古屋市 瑞穂区 須田町 2 番 56 号 Aichi (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 森本 健司 (MORIMOTO, Kenji) [JP/JP]; 〒467-8530 愛知県 名古屋市 瑞穂区 須田町 2 番 56 号 日本碍子株式会社内 Aichi (JP). 井上 勝弘 (INOUE, Katsuhiko) [JP/JP]; 〒467-8530 愛知県 名古屋市 瑞穂区 須田町 2 番 56 号 日本碍子株式会社内 Aichi (JP).
- (54) 代理人: 渡邊 一平 (WATANABE, Kazuhira); 〒111-0053 東京都 台東区 浅草橋 3 丁目 20 番 18 号 第 8 菊星タワービル 3 階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: POROUS MATERIAL AND METHOD FOR PRODUCTION THEREOF

(54) 発明の名称: 多孔質材料及びその製造方法

(57) Abstract: A porous material which is composed of a bound structure formed by the binding of silicon carbide as an aggregate and cordierite as a binder in a state wherein numbers of pores are retained, characterized in that it has a porosity of 52 to 70 % and also has an average pore diameter of 15 to 30 μ m. The porous material has a high porosity and also a high strength, and further, when used as a filter, it is extremely low in the possibility that it contains a defective portion such as a cut causing the leak of a liquid.

(57) 要約: 本発明の多孔質材料は、骨材としての炭化珪素と結合材としてのコーディエライトとが、多数の細孔を保持した状態で結合することによって形成された結合組織から構成されてなる多孔質材料であり、その気孔率が 52 ~ 70 % であるとともに、その平均細孔径が 15 ~ 30 μ m であることを特徴とし、高气孔率、高強度であり、かつ、フィルタとして用いた場合における、流体の漏れを生じさせる切れ等の不良箇所を含む可能性が極めて低い多孔質材料である。



WO 03/082771 A1

明 細 書

多孔質材料及びその製造方法

技術分野

本発明は、主に自動車排気ガス浄化用のフィルタや触媒担体等を構成する材料として好適な特性を有する多孔質材料、及びその製造方法に関する。

背景技術

ディーゼルエンジン排気ガスのような含塵流体中に含まれる粒子状物質を捕集除去するためのフィルタ（ディーゼルパティキュレートフィルタ（D P F））、又は排気ガス中の有害物質を浄化する触媒成分を担持するための触媒担体として、複数のそれぞれ隣接したセルの複合体を形成するセル隔壁（リブ）と、このセル複合体の最外周に位置する最外周セルを囲繞して保持するハニカム外壁とから構成された多孔質のハニカム構造体が広く用いられ、また、その構成材料として、耐火性の炭化珪素（S i C）や、コーディエライト等、又はこれらの複合材料等が用いられている。

また、従来のD P Fに酸化触媒を担持し、堆積したパティキュレートを酸化及び燃焼して連続的に再生する再生方式が採用されたD P F（触媒再生用D P F）の開発が進展している。

このようなハニカム構造体としては、例えば、所定の比表面積を有するとともに不純物を含有する炭化珪素粉末を出発原料とし、これを所望の形状に成形、乾燥後、1 6 0 0 ～ 2 2 0 0 ℃の温度範囲内で焼成して得られるハニカム構造の多孔質炭化珪素質触媒担体が開示されている（特開平6－1 8 2 2 2 8号公報）。

また、ハニカム構造体を構成する材料に関しては、例えば、コーディエライト質マトリックスと所定量の板状炭化珪素とを含有する、高温での強度が高くクリープ特性に優れたコーディエライト質複合材料が開示されている（特許第3 0 6 5 4 2 1号公報）。

特開平6－1 8 2 2 2 8号公報に開示された触媒担体における、炭化珪素粉末自体の再結晶反応による焼結形態（ネッキング）では、炭化珪素粒子表面から炭

化珪素成分が蒸発し、これが粒子間の接触部（ネック部）に凝縮することで、ネック部が成長し結合状態が得られる。しかしながら、炭化珪素を蒸発させるには非常に高い焼成温度が必要であるため、これがコスト高を招き、かつ、熱膨張率の高い材料を高温焼成しなければならないために、焼成歩留りが低下するという問題があった。また、上述の炭化珪素粉末自体の再結晶反応による焼結によって、高気孔率であるフィルタ、特に50%以上の気孔率を有するフィルタを製造しようとする、この焼結機構が十分に機能しなくなるためにネック部の成長が妨げられ、これに起因してフィルタの強度が低下してしまうという問題もあった。更に、上述の材料は熱伝導率が $30\text{ W/m}\cdot\text{K}$ 以上と非常に高く、局所的な発熱を抑えるという点では有利であるが、例えば、触媒再生用DPFに用いた場合、パティキュレート（パーティキュレート）の堆積量が少なく、放熱し易いといった特性から、担体の温度が上がるまでに長時間を要することになり、触媒が機能する温度にまで昇温させるのに長時間を要するため、パティキュレートの燃え残りが生じて再生効率が下がる等の問題もあった。

なお、DPFについては、エンジン出力に多大な影響を及ぼす圧力損失をできるだけ低減することが重要課題の一つであり、この課題達成のために、DPFをより高気孔率とすること、即ち、これを構成する多孔質材料として、より高気孔率のものをを用いることが要求される。また、触媒再生用DPFに関しては、フィルタの圧力損失をできる限り抑制することが要求され、より高気孔率、具体的には気孔率50%以上、特に70%前後とすることが要求される。

しかし、前述の特許第3065421号公報に開示されたコーディエライト質複合材料の気孔率は、0%（緻密質）から50%（多孔質）の範囲内であり、触媒再生用DPFを構成するための材料としては満足するものではなかった。更に、前記特許第3065421号公報に開示されたコーディエライト質複合材料は、クリープ特性や耐衝撃性の向上には一定の効果を発揮するものの、炭化珪素の含有量が少なく、熱伝導性、化学的耐久性の面では、必ずしも十分に満足し得るものではなかった。

従来、ハニカム構造体をより高気孔率とするための方法として、このハニカム構造体を構成する、炭化珪素粒子等を含む多孔質材料の原料混合物にデンプン、

発泡樹脂等の造孔剤を添加し、焼成時にこれらの造孔剤を焼き飛ばすという方法がある。しかし、ある程度以上の気孔率、例えば60%以上の気孔率とするためには、添加する造孔剤も多量となるが、有機化合物系の造孔剤を多量に添加すると、脱脂（仮焼）段階で発生する有機揮発物質、二酸化炭素等のガスの量も多量になるとともに、燃焼熱も大きくなる。このような作製条件で得られる仮焼（脱脂）体や焼成体には、ひび割れ、裂け目、又は切れ等の不良部分、即ちフィルタ機能を発揮せず、流体の漏れを生ずる不良箇所が形成される場合がある。

本発明は、このような従来技術の有する問題点に鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、高気孔率、高強度であり、かつ、フィルタとして用いた場合における、流体の漏れを生じさせる切れ等の不良箇所を含む可能性が極めて低い多孔質材料、及びこのような特性を有する多孔質材料の製造方法を提供することにある。

発明の開示

即ち、本発明によれば、骨材としての炭化珪素と結合材としてのコーディエライトとが、多数の細孔を保持した状態で結合することによって形成された結合組織から構成されてなる多孔質材料であって、その気孔率が52～70%であるとともに、その平均細孔径が15～30 μm であることを特徴とする多孔質材料が提供される。

本発明においては、コーディエライトと炭化珪素との合計の含有量に対する、炭化珪素の含有量の割合が5～70体積%であることが好ましく、細孔の合計容積に対する、その径が50 μm 以上の細孔の容積の割合が10容積%以下であることが好ましい。本発明においては、炭化珪素の平均粒子径が10～50 μm であることが好ましい。

また、本発明によれば、骨材としての炭化珪素と、Al源、Si源、及びMg源を含むとともに、焼成することによってコーディエライトを形成するコーディエライト化原料と、を用いる多孔質材料の製造方法であって、前記Al源、及び前記Si源の一部又は全部として、 SiO_2 と Al_2O_3 を含有する無機マイクロバルーンを用いることを特徴とする多孔質材料の製造方法が提供される。

本発明においては、無機マイクロバルーン全体に対する、無機マイクロバルーンに含まれるS i 源とA l 源の合計の含有率が、S i 源をS i O₂に、A l 源をA l₂O₃に換算して90質量%以上であることが好ましく、無機マイクロバルーン全体に対する、無機マイクロバルーンに含まれるナトリウム化合物とカリウム化合物の合計の含有率が、ナトリウム化合物をN a₂Oに、カリウム化合物をK₂Oに換算して2質量%以下であることが好ましい。

本発明においては、無機マイクロバルーンの融点が1400℃以上であることが好ましく、M g 源の一部又は全部として、M g (OH)₂及び／又はM g C O₃を用いることが好ましい。また、本発明においては、炭化珪素が球状であり、その平均粒子径が10～50 μmであることが好ましい。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明の実施の形態について説明するが、本発明は以下の実施の形態に限定されるものではなく、本発明の趣旨を逸脱しない範囲で、当業者の通常の知識に基づいて、適宜、設計の変更、改良等が加えられることが理解されるべきである。

本発明は、骨材としての炭化珪素と結合材としてのコーディエライトが、多数の細孔を保持した状態で結合することによって形成された結合組織から構成されてなる多孔質材料であり、その気孔率が52～70%であるとともに、その平均細孔径が15～30 μmであることを特徴とするものである。以下、その詳細について説明する。

本発明の多孔質材料は、骨材としての炭化珪素と、この炭化珪素を結合するための結合材としての、融点が比較的低いコーディエライトとを含有する結合組織から形成されてなるものであるため、その製造時において比較的低い焼成温度で焼結させることができ、製造コストを抑えるとともに歩留まりを向上させることができる。

また、本発明の多孔質材料を構成する結合組織は、多数の細孔を有している。そして、本発明の多孔質材料は、その気孔率が52～70%であるとともに、その平均細孔径が15～30 μmの多孔質体であるため、これを用いてD P F、又

は触媒再生用DPF等を作製した場合にこれらの圧力損失を低いものとする事ができ、含塵流体に含まれる粒子状物質を効率的に捕集除去することができる。

気孔率が52%未満、又は平均細孔径が15 μm 未満では、DPF、又は触媒再生用DPF等を構成する多孔質材料に要求される気孔率、平均細孔径を満足することができず、気孔率が70%超、又は平均細孔径が30 μm 超であると強度が低下するため、DPF、又は触媒再生用DPF等の材料としての耐久性が不十分となるために好ましくない。なお、DPFや触媒再生用DPF等の材料として十分な耐久性や、高い捕集効率の達成、圧力損失の低減といった観点からは、気孔率が52～70%であるとともに平均細孔径が15～30 μm であることが好ましく、気孔率が60～70%であるとともに平均細孔径が15～25 μm であることが更に好ましい。

また、本発明の多孔質材料を構成する、コーディエライトと炭化珪素との合計の含有量に対する、炭化珪素の適切な含有量の割合（以下、「炭化珪素含有割合」と記す。）は、その形状や大きさによって変動するからその最適値は必ずしも一義的に決定することができるものではないが、その範囲は5～70体積%であることが好ましく、10～60体積%であることが更に好ましく、20～50体積%であることが特に好ましい。5体積%未満であると、熱伝導性及び化学的耐久性において不十分となる場合がある。一方、70体積%超であると、結合材としてのコーディエライトの含有量が不足してその長所を十分に生かすことができないため、低熱膨張性及び機械的強度において不十分であるとともにコスト高となる場合がある。

本発明の多孔質材料を構成する結合組織は、多数の細孔を有しているものであるが、これらの細孔の合計容積に対する、その径が50 μm 以上の細孔の容積の割合（以下、「50 μm 以上の細孔割合」と記す。）が10容積%以下であることが好ましく、9容積%以下であることが更に好ましく、8容積%以下であることが特に好ましい。即ち、結合組織において比較的径の大きな細孔の占める割合が少なく、全体として径の小さな細孔を多数有することとなるため、高強度であるといった特性を有する。

前述の50 μm 以上の細孔割合が10容積%超であると、例えばこの多孔質材

料を用いて作製したDPFの強度が低下する場合があるために好ましくない。なお、 $50\mu\text{m}$ 以上の細孔割合の下限值については特に限定されないが、 $50\mu\text{m}$ 以上の細孔を全く有していなくてもよい。

また、本発明においては、炭化珪素の平均粒子径が $10\sim 50\mu\text{m}$ であることが好ましく、 $20\sim 40\mu\text{m}$ であることが更に好ましく、 $20\sim 35\mu\text{m}$ であることが特に好ましい。炭化珪素の平均粒子径が $10\mu\text{m}$ 未満であると、平均細孔径の値が小さくなりすぎる（ $<15\mu\text{m}$ ）ため、DPF、又は触媒再生用DPF等の材料に要求される平均細孔径を満足することができず、平均粒子径が $50\mu\text{m}$ 超であると、 $50\mu\text{m}$ 以上の細孔割合が多くなりすぎる（ $>10\%$ ）ことに起因して強度が低下してしまい、DPF、又は触媒再生用DPF等の材料としての耐久性が不十分となるために好ましくない。なお、炭化珪素の平均粒子径は、原料にあっては、レーザー回折・散乱式粒度分布測定器にて測定される値をいい、焼成体にあっては、研磨断面の 500 倍のSEM写真にて、一つの炭化珪素粒子外周部分に接するように、2本の平行線で挟んだ時の平行線の間隔の最大値（A）と、この最大値（A）を示す2本の平行線と各々直交する2本の平行線で炭化珪素粒子外周部分に接するように挟んだ時の平行線の間隔（B）を測り、AとBの平均値をSEM写真視野にある全炭化珪素粒子に対して求めその平均値として求めた値をいう。

次に、本発明の多孔質材料の製造方法について説明する。本発明の多孔質材料の製造方法では、骨材としての炭化珪素と、Al源、Si源、及びMg源を含むとともに、焼成することによってコーディエライトを形成するコーディエライト化原料とを使用する。このとき、Al源、及びSi源の一部又は全部として、 SiO_2 と Al_2O_3 を含有する無機マイクロバルーンを用いることを特徴とする。以下、その詳細について説明する。

本発明で用いる無機マイクロバルーンは、造孔剤としての作用を示すものである。この無機マイクロバルーンは、従来使用されていた有機化合物系の造孔剤に比して低比重であるとともに適度な強度を有するため、混合・混練時につぶれ難く、取り扱いが容易である。また、この無機マイクロバルーンは、焼成前において成形体の構造を適度に保持する骨材としての役割を発揮するために、焼成の際

の成形体の収縮を抑えることができる。更に、この無機マイクロバルーンは、焼成することによりコーディエライト化原料に含まれるMg源等と反応してコーディエライトを形成する。即ち、この無機マイクロバルーンの気泡が多孔質構造を形成することとなるために、優れた造孔効果を発揮して、高気孔率の多孔質材料を製造することができる。

なお、本発明で用いる無機マイクロバルーンは、本焼成してもガス成分を発生することがないために、得られる多孔質材料にひび割れ、裂け目、又は切れ等の不良部分が生じ難いといった効果を示す。

本発明においては、無機マイクロバルーン全体に対する、無機マイクロバルーンに含まれるSi源とAl源の合計の含有率が、Si源を SiO_2 に、Al源を Al_2O_3 に換算して90質量%以上であることが好ましく、95質量%以上であることが更に好ましく、98質量%以上であることが特に好ましい。Si源とAl源の合計の含有率が90質量%未満であると、ガラス相が生成され、より低い温度で軟化し易くなるために好ましくない。なお、前記含有率の上限値について特に限定はなく、理論的には高含有率であるほど好ましい。

本発明においては、無機マイクロバルーン全体に対する、無機マイクロバルーンに含まれるナトリウム化合物とカリウム化合物の合計の含有率が、ナトリウム化合物を Na_2O に、カリウム化合物を K_2O に換算して2質量%以下であることが好ましく、1質量%以下であることが更に好ましく、0.5質量%以下であることが特に好ましい。無機マイクロバルーンに含まれるナトリウム化合物とカリウム化合物は、同じくこれに含まれるSi源とAl源(SiO_2 と Al_2O_3)からみれば、いわゆる不純物であるため、これらを多く含む無機マイクロバルーンはその融点が低い。即ち、不純物として含まれるナトリウム化合物とカリウム化合物の含有率が、各々を Na_2O と K_2O に換算した場合、これらの合計の含有率が2質量%超である無機マイクロバルーン（例えば、シラスバルーン等）を用いると、1420℃前後で焼成を行った場合に、速やかに熔融し易いために得られる多孔質材料が縮んでしまい、造孔効果があまり発揮されなくなるために好ましくない。なお、前記含有率の下限値について特に限定はなく、理論的には低含有率であるほど好ましい。

本発明においては、無機マイクロバルーンの融点が 1400°C 以上であることが好ましく、 1450°C 以上であることが更に好ましく、 1500°C 以上であることが特に好ましい。無機マイクロバルーンの融点が 1400°C 未満であると、例えば 1420°C 前後で焼成を行った場合に、速やかに熔融し易いために得られる多孔質材料が縮んでしまい、造孔効果があまり発揮されなくなるために好ましくない。なお、本発明においては前記融点の上限値については特に限定されないが、骨材として有効に機能すること、及び高気孔率の多孔質材料とすること等の観点からは 1700°C 以下であればよい。本発明において好適に用いられる、上述してきた種々の条件を満足する無機マイクロバルーン的具体例としては、火力発電所等において廃棄物として発生するフライアッシュバルーン（石炭灰）等を挙げることができる。なお、フライアッシュバルーンは、廃棄物を有効利用することができる点においても好ましいものである。

本発明においては、無機マイクロバルーンの平均粒子径が $100\mu\text{m}$ 以下であることが、隔壁の厚さが $300\mu\text{m}$ 以下のハニカムを押出することができるために好ましい。この平均粒子径は、レーザー回折・散乱式粒度分布測定器により測定される値である。また、無機マイクロバルーンを中実球と仮定して算出される圧縮強度が 1MPa 以上であることが、混練時につぶれが生じ難くなるために好ましい。この圧縮強度は、微小圧縮試験機を用いて測定される値である。更に、無機マイクロバルーンのタップ充填密度が $0.4\text{g}/\text{cm}^3$ 以下であること、及び、殻の厚さが $10\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $5\mu\text{m}$ 以下であることが更に好ましい。なお、殻の厚さは、その破面又は研磨面を顕微鏡観察して測定される値である。これらの条件を満足する無機マイクロバルーン的具体例としては、E-SPHERES SL-75（ENVIROSPHERES社製）等を挙げることができるが、本発明はこのような具体例に限定されるものではない。

本発明においては、コーディエライト化原料に含まれるMg源の一部又は全部として $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 及び／又は MgCO_3 を用いることが好ましい。 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 及び／又は MgCO_3 は、焼成により形成されたコーディエライト中に残存する成分が少なく、得られる多孔質材料を、より高気孔率とすることができるといった効果を示す。なお、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 及び／又は MgCO_3 を用いることに起因

する前述の効果に実質的な影響を与えない量で、タルク等をMg源として併用してもよい。

次に、本発明の多孔質材料の製造方法の詳細について、製造工程の一例を挙げて説明する。

本発明の多孔質材料を製造するにあたっては、まず、炭化珪素原料に、上述した SiO_2 と Al_2O_3 を所定の割合で含有する無機マイクロバルーンを含むコーディエライト化原料と、必要に応じて、有機バインダー及び水とを添加して、混合及び混練し、可塑性の坯土を得る。なお、用いる原料中には、Fe、Al、Ca等の微量の不純物が含有される場合があるが、そのまま使用してもよく、薬品洗浄等の化学的な処理を施して精製したものを用いてもよい。

炭化珪素粒子の平均粒子径は、上述のように、 $10 \sim 50 \mu\text{m}$ であればよく、 $20 \sim 40 \mu\text{m}$ が好ましい。 $10 \mu\text{m}$ 以上であれば容易に所望の気孔率及び気孔径とすることができる。即ち、コーディエライトは焼成時に比較的容易に物質移動する性質を有することから、炭化珪素粒子の平均粒子径の差異に大きく影響されることなく気孔率及び気孔径を制御することができる。

本発明における炭化珪素とコーディエライトとを含有する結合組織は、再結晶 SiC と同等以上の機械的強度を有することから、結果的に、平均粒子径が小さな炭化珪素群がコーディエライトで細長く結合されて大きな細孔を形成する状態になったとしても、例えばハニカム構造体のような薄壁の構造体を十分に維持することができる。

なお、炭化珪素原料に添加し混合する無機マイクロバルーンはコーディエライト化原料のAl源及びSi源として用られるが、これ以外の材料を、Al源及び／又はSi源として添加してもよい。無機マイクロバルーン以外に用いるAl源としては、不純物が少ないという点で酸化アルミニウム(Al_2O_3)若しくは水酸化アルミニウム($\text{Al}(\text{OH})_3$)のいずれか又はこれらの両方を含有するもの等を挙げることができる。

なお、可塑性の坯土を、例えばハニカム形状等となるように滑らかに押出成形するためには、成形助剤として、一種以上の有機バインダーを、主原料(炭化珪素及びコーディエライト)の合計量に対して2体積%以上添加することが好まし

い。しかしながら、30体積%を超える添加は、仮焼後過度に気孔率が高くなり、強度不足を招くことがある。有機バインダーとしては、例えば、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ポリビニルアルコール等を挙げることができ、分散剤としては、例えば、エチレングリコール、デキストリン、脂肪酸石鹼、ポリアルコール等を挙げることができる。

得られた可塑性の坯土を適当な成形方法により、所望の形状、例えばハニカム形状等に成形する。この成形は、押出し成形法、射出成形法、プレス成形法、セラミックス原料を円柱状に成形後貫通孔を形成する方法等で行うことができ、中でも連続成形が容易であるとともに、コーディエライト結晶を配向させて低熱膨張性にできる点で押出し成形法で行うことが好ましい。

次いで、得られた成形体を仮焼して成形体中に含まれる有機バインダーを除去（脱脂）した後、本焼成を行う。仮焼は、コーディエライトが熔融する温度より低い温度にて実施することが好ましい。具体的には、300～600℃程度の所定の温度で一旦保持してもよく、また、所定温度域で昇温速度を50℃/h以下に遅くして仮焼してもよい。

所定の温度で一旦保持する手法については、使用した有機バインダーの種類と量により、一温度水準のみの保持でも複数温度水準での保持でもよく、更に複数温度水準で保持する場合には、互いに保持時間を同じにしても異ならせてもよい。また、昇温速度を遅くする手法についても同様に、ある一温度区間のみ遅くしても複数区間で遅くしてもよく、更に複数区間の場合には、互いに速度を同じにしても異ならせてもよい。

仮焼の雰囲気については、酸化雰囲気でもよいが、成形体中に有機バインダーが多く含まれる場合には、仮焼中にそれ等が酸素で激しく燃焼して成形体温度を急激に上昇せしめることがあるため、窒素、アルゴン等の不活性雰囲気で行うことによって、成形体の異常昇温を抑制することが好ましい。この異常昇温の抑制は、熱膨張係数の大きい（熱衝撃に弱い）原料を用いた場合に特に好ましい。なお、例えば有機バインダーの添加割合が、主原料に対して20体積%以上である場合には、前述の不活性雰囲気にて仮焼することが好ましい。

仮焼とそれに続く本焼成は、同一の又は別個の炉にて、別工程として行ってもよく、また、同一炉での連続工程としてもよい。仮焼と本焼成を異なる雰囲気にて実施する場合には前者も好ましい手法であるが、総焼成時間、炉の運転コスト等の見地からは後者の手法が好ましい。

炭化珪素がコーディエライトで結合された組織を得るためには、コーディエライトを軟化させる必要がある。コーディエライトの軟化点は約 1400°C であるので、本焼成の際の焼成温度は 1400°C 以上とすることが好ましい。更に最適な焼成温度は、微構造や特性値から決定される。ただし、 1500°C を超える温度ではコーディエライトの融点を大きく超えることになり、焼成収縮が大となって所望の微構造を得ることが困難になることから、焼成温度としては $1400\sim 1500^{\circ}\text{C}$ が好ましい。

なお、前述の特開平6-182228号公報に開示された再結晶法を用いた製造方法は、炭化珪素粒子同士で結合するために高い熱伝導率の焼結体を得られるが、先に述べたように蒸発凝縮という機構で焼結させるので、炭化珪素を蒸発させるために、本発明のハニカム構造体の製造方法よりも高い焼成温度を必要とし、実用上使用可能な炭化珪素焼結体を得るためには少なくとも 1800°C 以上、通常は 2000°C 以上の高温で焼成する必要がある。

本焼成の雰囲気については、窒素、アルゴン等の非酸化雰囲気とすることが好ましい。なお、本発明のハニカム構造体の製造方法の場合は、焼成時に材料の窒化による特性劣化を伴わないため、殊更高価なアルゴンを用いる必要はなく、安価な窒素を用いることができるため、製造コストを低減化することができる。

以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

(実施例1～10、比較例1～7)

SiO_2 と Al_2O_3 の合計の含有率、 Na_2O と K_2O の合計の含有率、及び融点が、各々表1に示す値の各無機マイクロバルーンと、表1に示すMg源と、 Al_2O_3 とを、焼成することによってコーディエライト組成となる量比で調合してコーディエライト化原料を得た。これに、コーディエライトと炭化珪素との合計の含有量に対する、炭化珪素の含有量の割合(体積%)が表1に示す値となるよう

に、平均粒子径が表 1 に示す値の炭化珪素を添加して原料混合物を得た。この原料混合物の 100 質量部に対して、メチルセルロース、及びヒドロキシプロポキシメチルセルロースを各々 2 質量部、界面活性剤として脂肪酸石鹼を 0.5 質量部、水を適当量添加して坯土を得た。この坯土を混練、ハニカム構造となるように押出し成形し、誘電乾燥及び熱風乾燥で水分を除去した。その後、窒素ガス中、最高温度 1400℃で、最高温度保持時間 8 時間の条件で焼成してハニカム構造の多孔質材料を得た（実施例 1～10、比較例 1～7）。

なお、表 1 において「 SiO_2 と Al_2O_3 の合計の含有率」とは、JIS M8853（耐火粘土分析方法）に準拠して、凝集重量吸光光度併用法、及び EDTA 滴定法により測定される値のことであって、「Si 源を SiO_2 に、Al 源を Al_2O_3 に換算したときの無機マイクロバルーンに含まれる Si 源と Al 源の合計の含有率」に対応する値である。また、「 Na_2O と K_2O の合計の含有率」とは、JIS M8853（耐火粘土分析方法）に準拠して、原子吸光光度法により測定される値のことであって、「ナトリウム化合物を Na_2O に、カリウム化合物を K_2O に換算したときの無機マイクロバルーンに含まれるナトリウム化合物とカリウム化合物の合計の含有率」に対応する値である。

（比較例 8）

無機マイクロバルーンに代えて、カオリンを用いること以外は、実施例 1～8、比較例 1～7 の場合と同様の方法により、ハニカム構造の多孔質材料を得た（比較例 8）。

（比較例 9）

炭化珪素を用いないこと以外は、実施例 1～10、比較例 1～7 の場合と同様の方法により、ハニカム構造の多孔質材料を得た（比較例 9）。

（物性値評価）

得られた各多孔質材料について、以下に示す物性値を測定した。結果を表 1 に示す。

〔気孔率〕：アルキメデス法にて測定した。

〔平均細孔径〕：水銀ポロシメーターにより、その細孔径が 10 nm から 200 μm の細孔の分布（細孔分布）を測定し、その平均値を算出した。

〔50 μm 以上の細孔割合〕：水銀ポロシメーターにより、その細孔径が10 nmから200 μm の細孔の分布（細孔分布）を測定し、測定された全細孔の合計容積に対する、その径が50 μm 以上の細孔の容積の割合（50 μm 以上の細孔割合）を算出した。

〔強度〕：JIS R1601に記載の方法に準拠して、室温での4点曲げ強度を測定した。

(表1)

	炭化珪素の 平均粒子径 (μm)	炭化珪素含 有割合 * 1 (体積%)	無機マイクログバルーン		Mg源	気孔率 (%)	平均細 孔径 (μm)	50 μm 以上 の細孔割合 * 2 (%)	曲げ強度 (MPa)
			SiO ₂ とAl ₂ O ₃ の合計の 含有率 (質量%)	Na ₂ OとK ₂ Oの合計の 含有率 (質量%)					
実施例 1	20	50	90	1	タルク	52	29	9	22
実施例 2	20	50	95	2	タルク	53	30	10	21
実施例 3	20	50	90	2	タルク	50	28	10	24
実施例 4	20	50	98	0.5	タルク	58	22	5	20
実施例 5	20	50	98	0.5	Mg(OH) ₂	60	21	8	17
実施例 6	20	50	98	0.5	MgCO ₃	59	20	10	15
実施例 7	10	50	98	0.5	Mg(OH) ₂	56	15	4	9
実施例 8	50	50	98	0.5	Mg(OH) ₂	55	29	9	8
実施例 9	20	5	98	0.5	Mg(OH) ₂	65	15	5	7
実施例 10	20	70	98	0.5	Mg(OH) ₂	60	10	10	9
比較例 1	20	50	89	1	タルク	* 3	* 3	* 3	* 3
比較例 2	20	50	95	2.5	タルク	* 3	* 3	* 3	* 3
比較例 3	20	50	90	2.5	タルク	* 3	* 3	* 3	* 3
比較例 4	8	50	98	0.5	Mg(OH) ₂	56	7	4	20
比較例 5	55	50	98	0.5	Mg(OH) ₂	57	35	20	4
比較例 6	20	3	98	0.5	Mg(OH) ₂	63	20	8	3
比較例 7	20	75	98	0.5	Mg(OH) ₂	61	5	12	3
比較例 8	20	50	—	—	タルク	40	7	9	43
比較例 9	—	—	98	0.5	Mg(OH) ₂	62	30	10	3

* 1 : コーディエライトと炭化珪素との合計の含有量に対する、炭化珪素の割合

* 2 : 細孔の合計容積に対する、その径が50 μm 以上の細孔の容積の割合

* 3 : データ無し (焼成時に溶融)

表 1 に示す結果から明らかなように、コーディエライト化原料に含まれる Al 源及び Si 源の一部として、 SiO_2 と Al_2O_3 を含有する無機マイクロバルーンを用いた場合（実施例 1～10）には、これを用いない場合（比較例 8）に比して高気孔率（50%以上）の多孔質材料を製造可能であることが判明した。また、 SiO_2 と Al_2O_3 の合計の含有率が 90 質量%未満である、及び／又は、 Na_2O と K_2O の合計の含有率が 2 質量%超である無機マイクロバルーンを用いた場合には、焼成時にこの無機マイクロバルーンが溶融してしまうことが判明した（比較例 1～3）。

更に、炭化珪素の平均粒子径が $10\text{ }\mu\text{m}$ 未満である場合（比較例 4）、又は $50\text{ }\mu\text{m}$ 超の場合（比較例 5）には、50%以上の細孔割合、及び曲げ強度が、所望とする数値範囲内にならないことを確認することができた。また、実施例の多孔質材料は、炭化珪素含有割合が 5 体積%未満（比較例 6）、及び 70 体積%超（比較例 7）である多孔質材料に比して、曲げ強度の値が大きく、機械強度に優れていることが判明した。なお、炭化珪素を含む結合組織が形成されている実施例の多孔質材料は、骨材としての炭化珪素を含まない、コーディエライト単味の多孔質材料（比較例 9）に比して、いずれも曲げ強度の値が大きく、優れた機械強度を示すものであることが判明した。

産業上の利用可能性

以上説明したように、本発明の多孔質材料は、その気孔率、及び平均細孔径が所定の数値範囲であるために、高気孔率、高強度であり、かつ、フィルタとして用いた場合における、流体の漏れを生じさせる切れ等の不良箇所を含む可能性が極めて低い多孔質材料である。また、本発明の多孔質材料の製造方法は、コーディエライト化原料に含まれる Al 源及び Si 源の一部又は全部として、 SiO_2 と Al_2O_3 を含有する無機マイクロバルーンを用いるため、得られる多孔質材料に流体の漏れを生じさせる切れ等の不具合の発生する可能性が極めて低いといった利点を有し、主に自動車排気ガス浄化用のフィルタや触媒担体等を構成する材料として好適な特性を有する高気孔率の多孔質材料を製造することができる。

請 求 の 範 囲

1. 骨材としての炭化珪素と結合材としてのコーディエライトとが、多数の細孔を保持した状態で結合することによって形成された結合組織から構成されてなる多孔質材料であって、

その気孔率が52～70%であるとともに、その平均細孔径が15～30 μm であることを特徴とする多孔質材料。

2. 前記コーディエライトと前記炭化珪素との合計の含有量に対する、前記炭化珪素の含有量の割合が5～70体積%である請求項1に記載の多孔質材料。

3. 前記細孔の合計容積に対する、その径が50 μm 以上の前記細孔の容積の割合が10容積%以下である請求項1又は2に記載の多孔質材料。

4. 前記炭化珪素の平均粒子径が10～50 μm である請求項1～3のいずれか一項に記載の多孔質材料。

5. 骨材としての炭化珪素と、Al源、Si源、及びMg源を含むとともに、焼成することによってコーディエライトを形成するコーディエライト化原料と、を用いる多孔質材料の製造方法であって、

前記Al源、及び前記Si源の一部又は全部として、 SiO_2 と Al_2O_3 を含有する無機マイクロバルーンを用いることを特徴とする多孔質材料の製造方法。

6. 前記無機マイクロバルーン全体に対する、前記無機マイクロバルーンに含まれる前記Si源と前記Al源の合計の含有率が、前記Si源を SiO_2 に、前記Al源を Al_2O_3 に換算して90質量%以上である請求項5に記載の多孔質材料の製造方法。

7. 前記無機マイクロバルーン全体に対する、前記無機マイクロバルーンに含まれるナトリウム化合物とカリウム化合物の合計の含有率が、前記ナトリウム化合物を Na_2O に、前記カリウム化合物を K_2O に換算して2質量%以下である請求項5又は6に記載の多孔質材料の製造方法。

8. 前記無機マイクロバルーンの融点が1400℃以上である請求項5～7のいずれか一項に記載の多孔質材料の製造方法。

9. 前記Mg源の一部又は全部として、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 及び／又は MgCO_3 を用いる請求項5～8のいずれか一項に記載の多孔質材料の製造方法。

10. 前記炭化珪素が球状であり、その平均粒子径が $10 \sim 50 \mu\text{m}$ である請求項5～9のいずれか一項に記載の多孔質材料の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP03/03859

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C04B38/00, 35/56, B01D39/20, B01J27/224, 35/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C04B38/00, 35/56, B01D39/20, B01J27/224, 35/10

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2000-351679 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 19 December, 2000 (19.12.00), Page 2, column 1, line 1 to column 2, line 40; page 3, column 4, lines 8 to 25 (Family: none)	1-10
A	JP 11-253722 A (NGK Insulators, Ltd.), 21 September, 1999 (21.09.99), Page 2, column 1, lines 1 to 17; page 3, column 4, lines 6 to 13 (Family: none)	1-10
A	JP 6-116059 A (Matsushita Electric Works, Ltd.), 26 April, 1994 (26.04.94), Page 2, column 1, line 1 to column 2, line 14 (Family: none)	1-10

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
20 June, 2003 (20.06.03)

Date of mailing of the international search report
08 July, 2003 (08.07.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/03859

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2001-261463 A (Narita Seitosh Co., Ltd.), 26 September, 2001 (26.09.01), Page 2, column 1, lines 1 to 38; page 3, column 3, line 41 to column 4, line 4; page 5, column 8, lines 8 to 49 (Family: none)	1-10
A	JP 9-77572 A (Sumitomo Electric Industries, Ltd.), 25 March, 1997 (25.03.97), Page 2, column 1, line 1 to column 2, line 14 (Family: none)	1-10
A	US 6254963 B1 (DENSO CORP.), 03 July, 2001 (03.07.01), Column 6, line 60 to column 8, line 7 & JP 2000-1365 A Page 2, column 1, lines 1 to 21	1-10

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. ⁷ C04B 38/00, 35/56, B01D 39/20,
B01J 27/224, 35/10

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. ⁷ C04B 38/00, 35/56, B01D 39/20,
B01J 27/224, 35/10

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
日本国公開実用新案公報 1971-2003年
日本国登録実用新案公報 1994-2003年
日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P 2000-351679 A (旭硝子株式会社) 2000. 12. 19, 第2頁, 第1欄, 第1行-第2欄, 第40行, 第3頁, 第4欄, 第8-25行 (ファミリーなし)	1-10
A	J P 11-253722 A (日本碍子株式会社) 1999. 09. 21, 第2頁, 第1欄, 第1-17行, 第3頁, 第4欄, 第6-13行 (ファミリーなし)	1-10
A	J P 6-116059 A (松下電工株式会社) 1994. 04. 26, 第2頁, 第1欄, 第1行-第2欄, 第14行 (ファミリ	1-10

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

20.06.03

国際調査報告の発送日

08.07.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

板谷 一弘

4T

8821

電話番号 03-3581-1101 内線 3464

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
	ーなし)	
A	J P 2001-261463 A (株式会社成田製陶所) 2001.09.26, 第2頁, 第1欄, 第1-38行, 第3頁, 第3欄, 第41行-第4欄, 第4行, 第5頁, 第8欄, 第8-49行 (ファミリーなし)	1-10
A	J P 9-77572 A (住友電気工業株式会社) 1997.03.25, 第2頁, 第1欄, 第1行-第2欄, 第14行 (ファミリーなし)	1-10
A	US 6254963 B1 (DENSO CORPORATION) 2001.07.03, 第6欄, 第60行-第8欄, 第7行 & J P 2000-1365 A, 第2頁, 第1欄, 第1-21行	1-10